

Iridium oxide electrodes for pH measurement

Publication number: DE4430662
Publication date: 1996-03-07
Inventor: OELSNER WOLFRAM DR (DE); KADEN HEINER
PROF DR (DE); KOEHLER GERHARD DR (DE);
HEGEWALD BERND DIPL ING (DE)
Applicant: KURT SCHWABE INST FUER MES UND (DE)
Classification:
- International: G01N27/333; G01N31/22; G01N27/333; G01N31/22;
(IPC 1-7); G01N27/30; G01N27/49
- European: G01N27/333; G01N31/22B
Application number: DE19944430662 19940829
Priority number(s): DE19944430662 19940829

Report a data error here

Abstract of DE4430662

Iridium oxide electrodes for pH measurement comprise a pH sensitive layer contg. oxidised Ir powder deposited on an (in)organic substrate and provided with a contact. Also claimed is the prodn. of electrodes as above by mixing Ir oxide powder with organic and/or inorganic binders and applying the mixt. as a paste onto the substrate by screen printing, or mixing Ir powder with organic and/or inorganic binders, applying the mixt. as a paste onto the substrate by screen printing, and subjecting the Ir to thermal oxidn..

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 44 30 662 A 1

51 Int. Cl.⁵:
G 01 N 27/30
G 01 N 27/49

21 Aktenzeichen: P 44 30 662.8
22 Anmeldetag: 29. 8. 94
43 Offenlegungstag: 7. 3. 96

DE 44 30 662 A 1

71 Anmelder:

Kurt-Schwabe-Institut für Meß- und Sensortechnik
e.V. Meinsberg, 04736 Meinsberg, DE

72 Erfinder:

Oelßner, Wolfram, Dr.habil., 01307 Dresden, DE;
Kaden, Heiner, Prof. Dr.habil., 04736 Meinsberg, DE;
Köhler, Gerhard, Dr., 01744 Reichstädt, DE;
Hegewald, Bernd, Dipl.-Ing., 01774 Pretzschendorf,
DE

54 Iridiumoxidelektrode zur Messung des pH-Wertes und Verfahren zu ihrer Herstellung

57 Die Erfindung betrifft eine Iridiumoxidelektrode zur Messung des pH-Wertes und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Erfindungsgemäß befindet sich eine pH-sensitive Schicht, die oxydiertes Iridumpulver enthält, auf einem organischen oder anorganischen Substrat. Zur Herstellung der Elektrode wird Iridiumoxidgepulver mit organischen und/oder anorganischen Bindemitteln vermischt und in Form einer Paste im Siebdruckverfahren auf das Substratmaterial aufgetragen. Die vorgeschlagenen Iridiumoxid-pH-Elektroden sind zur pH-Messung, als unkompliziert integrierbare sensorische Komponente der Mikrosystemtechnik sowie als Grundsensoren für Biosensoren und Gassensoren vorgesehen. Insbesondere kann die Erfindung zur Herstellung sog. Wegwerfsensoren für den einmaligen oder kurzzeitigen mehrfachen Gebrauch genutzt werden.

DE 44 30 662 A 1

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Iridiumoxidelektrode zur Messung des pH-Wertes von Flüssigkeiten und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Elektrode ist für die pH-Messung in der Umweltmeßtechnik, der Nahrungsgüterwirtschaft, der Kosmetikindustrie, der Biotechnologie, der Medizintechnik, im Konsumgüterbereich und anderen Bereichen, in denen sich die Notwendigkeit zur Messung des pH-Wertes ergibt, vorgesehen. Insbesondere kann die Erfindung zur Herstellung sog. Wegwerfsensoren für den einmaligen oder kurzzeitigen mehrfachen Gebrauch bei kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Messung genutzt werden. Weiterhin betrifft die Erfindung auch die Messung anderer chemischer Größen, wenn die Iridiumoxidelektrode als Grundsensoren für Biosensoren und Gassensoren eingesetzt wird.

Stand der Technik

Zur Messung des pH-Wertes werden bisher bevorzugt pH-Glaselektroden verwendet. Für spezielle Anwendungen, insbesondere für pH-Messungen in der Physiologie und der Medizin, werden auch Palladium- und Iridiumoxid-Elektroden empfohlen, da sich aus oxydierten Drähten der genannten Metalle niederohmige Mikroelektroden sehr einfach herstellen lassen (H. Galster: pH-Messung, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1990, Seite 164). In der Patentschrift DT 21 21 047 sind eine Iridiumelektrode für pH-Wertmessungen von Flüssigkeiten, insbesondere von Blut, und Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben. Die Elektrode besteht im sensorisch aktiven Teil aus einem Iridiumdraht, der nach Benetzung mit wäßriger Kaliumhydroxidlösung durch mehrfaches Erhitzen auf eine Temperatur von ca. 800°C oxydiert wird. Bei dem in der Offenlegungsschrift DE 37 14 840 angegebenen Glucose-Sensor wird die Oberfläche eines Iridiumsubstrats in gleicher Weise bei einer Temperatur von 600 bis 700°C thermisch oxydiert. Weiterhin werden Iridiumoxidschichten durch anodische Oxydation von Iridiumdrähten oder -schichten (abgekürzt AIROF) sowie durch O₂-Plasma-Sputtern (abgekürzt SIROF) erzeugt [K. Pásztor et al.: Sensors and Actuators B, 12 (1993) 225—230]. Das Meßverhalten von in Dünnschichttechnik hergestellten Iridiumoxidelektroden kann durch aufgedampfte Platinkeime verbessert werden [T. S. Oubda et al.: Biomed. Technik 57 (1992), Ergänzungsband 1, 155—157].

Kritik am Stand der Technik

Die nach dem Stand der Technik bekannten Iridiumoxidelektroden haben den Nachteil, daß auf einer kompakten Iridiumoberfläche als Ausgangswerkstoff jeweils nur eine sehr dünne Schicht des als pH-Sensor wirksamen Iridiumoxids vorhanden ist. Die elektrochemische Wirksamkeit des Edelmetalls muß deshalb auf seine Oberfläche begrenzt bleiben. Außerdem kann die dünne Oberflächenschicht mechanisch oder chemisch leicht beschädigt werden, wodurch die Meßfunktion und die Lebensdauer des Sensors beeinträchtigt werden. Aus sehr dünnen Iridiumdrähten lassen sich zwar Mikroelektroden für in-vivo-Messungen relativ einfach herstellen, sie haben aber einen eingeschränkten An-

wendungsbereich und sind wegen der Sprödigkeit des Ausgangsmaterials mechanisch empfindlich. Die anderen in der Beschreibung des Standes der Technik angegebenen Ausführungsformen erfordern höheren technologischen Aufwand in der Fertigung. Aus diesen Gründen werden Iridiumoxid-pH-Sensoren bisher nicht in nennenswertem Umfang eingesetzt.

Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine pH-Elektrode zu entwickeln, die robust ist, in mittleren bis großen Stückzahlen besonders kostengünstig hergestellt werden kann und sich in einfacher Weise in Hybridtechnik mit elektronischen Bauelementen kombinieren läßt.

Lösung

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß oxydiertes Iridiumpulver mit organischen und/oder anorganischen Bindemitteln vermischt und in Form einer Paste im Siebdruckverfahren auf ein organisches oder anorganisches Substrat aufgetragen wird. Die Korngröße des Iridiumpulvers sollte vorzugsweise < 20 µm sein. Das Iridiumpulver wird nach bekannten Verfahren thermisch oxydiert, bevor es der Siebdruckpaste zugesetzt wird. Bei der Verwendung von Siebdruckpasten, die bei Temperaturen > 700°C ausgehärtet werden, besteht auch die Möglichkeit, der Paste metallisches Iridiumpulver zuzusetzen, das im Laufe des Siebdruckprozesses oberflächlich thermisch oxydiert wird. Weiterhin kann der Siebdruckpaste Platinpulver in sehr geringer Menge zugefügt werden. Als Substratmaterial wird bevorzugt Al₂O₃-Keramik verwendet; andere in der Dünnschichttechnik übliche Materialien, wie Glas oder flexible Kunststoffsubstrate, sind ebenfalls einsetzbar. Die Iridiumoxidelektrode wird direkt oder über eine Zwischenschicht auf eine mit einer Leitbahn verbundene Kontaktfläche aufgedruckt. Die Leitbahn wird in einem weiteren Druckschritt mit einer Polymer- oder Glasschicht isoliert.

Auf einem Substrat können mehrere derartige Iridiumoxidelektroden sowie auch Referenzelektroden, Temperaturfühler, elektronische Bauelemente sowie eine Heizeinrichtung angeordnet werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden. Eine mögliche Ausführungsform der Iridiumoxidelektrode zur Messung des pH-Wertes, die für die Erprobung verwendet wurde, ist in Fig. 1 dargestellt. Die Elektrode hat eine Länge von 55 mm und eine Breite von 15 mm. Diese Abmessungen sind für die Funktion der Elektrode nicht wesentlich und können erforderlichenfalls verringert werden. Auf das Keramiksubstrat 1 von 0,6 mm Dicke wird in einem ersten Druckschritt die Kontaktbahn 2 aufgebracht, die im zweiten Druckschritt mit einer Polymer- oder Cermet-Isolierung 3 abgedeckt wird. Dabei wird eine Kontaktfläche freigehalten, auf die im dritten Druckschritt, evtl. nach Einbringung einer Zwischenschicht, die Iridiumoxidgehaltige Dickschichtpaste 4 aufgetragen wird.

Als Ausgangsmaterial wird feinkörniges Iridiumpulver mit einer Korngröße < 20 µm verwendet, das nach bekannten Verfahren thermisch oxydiert wird. Dieses

oxydierte Iridiumpulver wird nach bekannten Verfahren als Wirkphase in Dickschichtpasten eindispersiert. Der Anteil der Wirkphase kann zwischen 50 und > 90% liegen; als besonders günstig für die Meßfunktion hat sich ein Wirkphasenanteil von 90% erwiesen.

In einer ersten Ausführungsvariante wird das oxydierte Iridiumpulver einer Polymer-Dickschichtpaste zugegeben, die aus einem Phenol-, Melamin-, Epoxidharzgemisch besteht.

In einer zweiten Ausführungsvariante wird das oxydierte Iridiumpulver in die Cermet-Dickschichtpaste eindispersiert, die aus einem Spezialglaspulver, Ethylcellulose und Terpinol zusammengesetzt ist. In diesem Falle besteht auch die Möglichkeit, der Cermet-Paste metallisches Iridiumpulver zuzufügen, das beim Aushärten der Schicht thermisch oxydiert wird.

Das Aufbringen der Pasten auf das Substrat mittels Siebdrucktechnik sowie das Trocknen und Aushärten bzw. Aufsintern der Schichten erfolgen in bekannter Weise.

Darstellung der Vorteile der Erfindung

Der Vorteil der Erfindung besteht vor allem darin, daß sie die kostengünstige Herstellung von mechanisch robusten Iridiumoxid-pH-Elektroden in einem in weiten Grenzen variierbaren Bereich der Stückzahl mit geringem technologischem Aufwand ermöglicht. Die Erfindung trägt also den Vorteil, daß der Aufwand für die technologische Ausstattung zur Herstellung der Sensoren und die Anzahl der notwendigerweise herzustellen- den Sensoren in einem günstigen Verhältnis stehen. Andere mikrotechnische Verfahren, die zur Herstellung chemischer Sensoren eingesetzt werden können, bieten diesen Vorzug nicht (W. Kulcke: Wirtschaftliche Gesichtspunkte zur Mikrosystemtechnik, Kongreß Micro-Engineering 94 Stuttgart, 17.05.1994, Abstracts). Es wird eine große wirksame Iridiumoxid-Oberfläche erzielt und nur wenig Edelmetall benötigt. In Siebdrucktechnik lassen sich beliebig geformte, auch weitgehend miniaturisierte Elektrodenstrukturen ausbilden. Auf dem Substrat der Elektrode können weitere Elektroden, Temperaturfühler sowie elektronische Bauelemente angeordnet werden. Die vorgeschlagenen Iridiumoxid-pH-Elektroden sind somit eine leicht integrierbare sensorische Komponente der Mikrosystemtechnik.

Bezugszeichenliste

- 1 Keramiksubstrat
- 2 Kontaktbahn
- 3 Isolierung
- 4 Iridiumoxidhaltige Dickschicht

Patentansprüche

1. Iridiumoxidelektrode zur Messung des pH-Wertes, dadurch gekennzeichnet, daß eine pH-sensitive Schicht, die oxydiertes Iridiumpulver enthält, auf ein organisches oder anorganisches Substrat aufgetragen und mit einer Kontaktierung versehen ist.
2. Iridiumoxidelektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße des Iridium- bzw. Iridiumoxidpulvers vorzugsweise < 20 µm ist.
3. Verfahren zur Herstellung der Iridiumoxidelektrode nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Iridiumoxidpulver mit organischen und/oder anorganischen Bindemitteln ver-

mischt in Form einer Paste im Siebdruckverfahren auf das Substrat aufgetragen wird.

4. Verfahren zur Herstellung der Iridiumoxidelektrode nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Iridiumpulver mit organischen und/oder anorganischen Bindemitteln vermischt in Form einer Paste im Siebdruckverfahren auf das Substratmaterial aufgetragen wird und eine nachträgliche thermische Oxydation des Iridiums erfolgt.

5. Verfahren zur Herstellung der Iridiumoxidelektrode nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Siebdruckpaste geringe Mengen an Platinpulver zugesetzt werden.

6. Iridiumoxidelektrode nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Substrat ein Array aus mehreren Iridiumoxidelektroden vorhanden ist.

7. Iridiumoxidelektrode nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat außer der Iridiumoxidelektrode eine in Dickschichttechnik hergestellte Referenzelektrode enthält.

8. Iridiumoxidelektrode nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf dem Substrat außer der Iridiumoxidelektrode Temperaturfühler, Heizeinrichtungen und elektronische Bauelemente befinden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

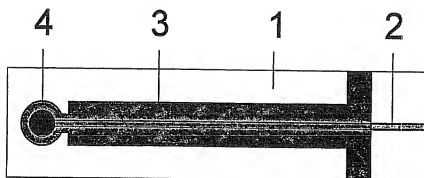


Fig. 1